

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11345615  
PUBLICATION DATE : 14-12-99

APPLICATION DATE : 02-06-98  
APPLICATION NUMBER : 10153103

APPLICANT : FUJI PHOTO FILM CO LTD;

INVENTOR : MIYASAKA TSUTOMU;

INT.CL. : H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 10/40

TITLE : LITHIUM ION NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To stabilize the charge/discharge performance of an active material and lengthen the cycle life of a battery by constituting a positive active material with the specified nickel-containing lithium composite oxide and regulating the contents of an alkali earth metal and sulfur in the active material and the moisture content of the active material.

SOLUTION: A positive active material is constituted with a nickel-containing lithium composite oxide represented by the formula:  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{b-a}\text{X}_a$ . In the formula, M is at least one element selected from the group comprising Mn, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, Ag, W, B, Al, Ga, In, Sn, Pb, Sb, and P, X is a halogen,  $0.2 < x \leq 1.2$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.5$ ,  $1.5 \leq b \leq 2.5$ ,  $0 \leq a \leq 1.0$ . The content of an alkali earth element in the active material is limited to 0.1 wt.% or less, the content of sulfur is limited to 0.1% or less, and the moisture content of the active material is limited to 0.5% or less. A secondary battery is constituted with a positive electrode using the composite oxide as the active material, a negative electrode made of a material capable of inserting/releasing lithium, and a nonaqueous electrolyte.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-345615

(43) 公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

4/02

4/02

C

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願平10-153103

(22) 出願日

平成10年(1998) 6 月 2 日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 宮坂 力

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外 4 名)

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウム・ニッケル複合酸化物正極活物質の充放電性能の安定化を図り、サイクル寿命に優れたリチウムイオン非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 正極活物質が、化合物中のアルカリ土類元素の含有量が0.1重量%以下、硫黄の含有量が0.1重量%以下、活物質の含水率が0.5重量%以下であるニッケル含有リチウム複合酸化物であることを特徴とするリチウムイオン非水電解質二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有金属複合酸化物を活性物質とする正極、リチウムの挿入放出の可能な材料からなる負極と、非水電解液によって構成される二次電池において、該正極活性物質が、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{b-a}\text{X}$ （MはMn、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Mo、Ag、W、B、Al、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Pから選ばれる1種以上の元素、Xはハロゲン元素であり、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.5$ 、 $1.5 \leq b \leq 2.5$ 、 $0 \leq a \leq 1.0$ ）の組成で示されるリチウム含有ニッケル複合酸化物であり、活性物質中のアルカリ土類元素の含有量が0.1重量%以下、硫黄の含有量が0.1重量%以下、活性物質の含水率が0.5重量%以下であることを特徴とするリチウムイオン非水電解質二次電池。

【請求項2】 該正極活性物質が、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_b$ （MはMn、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Mo、Ag、W、B、Al、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Pから選ばれる1種以上の元素、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.5$ 、 $1.5 \leq b \leq 2.5$ ）の組成で示されるニッケル含有リチウム複合酸化物である請求項1に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

【請求項3】 該正極活性物質が、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{b-a}\text{F}_a$ （MはMn、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Mo、Ag、W、B、Al、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Pから選ばれる1種以上の元素、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 < a \leq 1.0$ 、 $1.5 \leq b \leq 2.5$ ）の組成で示されるニッケル含有リチウム複合酸化物である請求項1に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

【請求項4】 該正極活性物質中のアルカリ土類元素の含有量が0.04重量%以下、硫黄の含有量が0.04重量%以下、含水率が0.2重量%以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

【請求項5】 該正極活性物質中のカルシウムの含有量が0.05重量%以下かつ硫黄の含有量が0.1重量%以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

【請求項6】 該正極活性物質が1次粒子が凝集してなる2次粒子の集合からなり、1次粒子の粒径が0.01 $\mu\text{m}$ 以上1 $\mu\text{m}$ 以下であるニッケル含有リチウム複合酸化物であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高容量でサイクル特性の改善されたNi酸化物正極系のリチウムイオン非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、汎用の4V級リチウムイオン二次電池の正極活性物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ （Mは1種以上の金属カチオン）等に代表されるLi挿入放出の可能な層状化合物が用いられている。これらのなかでも特に特開昭55-136131で開示される $\text{LiCoO}_2$ は3.5V vs. Li以上の高い充放電電位を与え、且つサイクル寿命が長い点でいち早く商品化されている。一方で資源供給量が限られコスト高であるCoに替えて、MnあるいはNiを用いた二次電池の開発が活発化している。Ni系酸化物を正極活性物質とする二次電池は、特開平6-096769、同6-267539等に開示されるように、Co系に比べ電流容量の高いことが特長である。また、Mn系酸化物は3種の金属酸化物中最も安価である点に加え、平均電圧が高く安全性にも優れるという特長を備えている。しかしながらこれらのNi系、Mn系の活性物質は、ヤン・テラー歪みなどの影響で $\text{LiCoO}_2$ に比べて結晶構造が電気化学的に不安定であるため、充放電のサイクル寿命が劣ることが実用化へ向けての大きな対策課題となっている。とくにNiの場合、酸素欠陥を無くすために合成には酸素雰囲気下の環境制御が必要となり、合成物の性能の管理は容易ではない。Coに比べ還元型のNi3価がより安定なため、とくに $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ （ $x \leq 1$ ）では酸化還元電位が低くなり、Niの平均電荷が4価に近づく4Vを超える充電の繰り返しサイクルでは容量の劣化が著しい。そこで特開昭63-211565、特開平5-242891、特開平8-213015等の開示されるように、NiにCoその他の金属カチオンを添加してサイクル寿命の安定化と高電位化を図る方法が一般に用いられている。一方、これらの正極に組み合わせる負極については、リチウムをイオン状態で可逆的にインターカレートする材料として各種の炭素質材料が一般に用いられ、上記の層状化合物の正極と組み合わせて、リチウムイオンの挿入／放出を交互に行わせるいわゆるロッキングチェア型のリチウムイオン二次電池が使用されている。負極活性物質として用いられる炭素質材料には、黒鉛質炭素質材料、ピッチコークス、繊維状カーボン、低温で焼成される高容量型のソフトカーボンなどがあるが、炭素質材料は嵩密度が通常2.20以下と比較的小さいため、化学量論限界のまでのリチウム挿入容量（372mAh/g）で用いると、電池の実質容量を高く設計することが難しい。そこで炭素質材料を越える高容量密度を有するリチウム挿入可能な負極活性物質として、特開平6-60867、同7-220721、同7-122274、同7-288123、および国際特許公開（PCT）WO96-33519には錫酸化物などを主体とする複合酸化物からなる非晶質型の活性物質が開示されている。これらの非晶質酸化物の負極は、同じく容量が高レベルであるNi系酸

化物の正極と組み合わせたときに最も高いエネルギー容量の電池を提供できる。しかしながら、Ni系酸化物のサイクル特性が十分でないために、サイクル寿命と保存性を含めたトータル性能を向上するためには、Ni酸化物のサイクル特性のさらなる改善が必要とされる。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、リチウム・ニッケル複合酸化物正極活物質の充放電性能の安定化を図り、サイクル寿命に優れたリチウムイオン非水電解質二次電池を提供することである。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の以上の課題は、リチウム含有金属複合酸化物を活物質とする正極、リチウムの挿入放出の可能な材料からなる負極と、非水電解液によって構成される二次電池において、該正極活物質が、 $Li_x Ni_{1-y} M_y O_{b-a} X_a$  (MはMn、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Mo、Ag、W、B、Al、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Pから選ばれる1種以上の元素、Xはハロゲン元素であり、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.5$ 、 $1.5 \leq b \leq 2.5$ 、 $0 \leq a \leq 1.0$ )の組成で示されるニッケル含有リチウム複合酸化物であり、活物質中のアルカリ土類元素の含有量が0.1重量%以下、硫黄の含有量が0.1重量%以下、活物質の含水率が0.5重量%以下であることを特徴とするリチウムイオン非水電解質二次電池を用いて解決するに至った。

#### 【0005】

【発明の実施の形態】以下に本発明の好ましい形態を挙げるが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0006】(1)リチウム含有金属複合酸化物を活物質とする正極、リチウムの挿入放出の可能な材料からなる負極と、非水電解液によって構成される二次電池において、該正極活物質が、 $Li_x Ni_{1-y} M_y O_{b-a} X_a$  (MはMn、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Mo、Ag、W、B、Al、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Pから選ばれる1種以上の元素、Xはハロゲン元素であり、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.5$ 、 $1.5 \leq b \leq 2.5$ 、 $0 \leq a \leq 1.0$ )の組成で示されるリチウム含有ニッケル複合酸化物であり、活物質中のアルカリ土類元素の含有量が0.1重量%以下、硫黄の含有量が0.1重量%以下、活物質の含水率が0.5重量%以下であることを特徴とするリチウムイオン非水電解質二次電池。

(2)該正極活物質が、 $Li_x Ni_{1-y} M_y O_b$  (MはMn、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Mo、Ag、W、B、Al、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Pから選ばれる1種以上の元素、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.5$ 、 $1.5 \leq b \leq 2.5$ )の組成で示されるニッケル含有リチウム複合酸化物である項1に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

(3)該正極活物質が、 $Li_x Ni_{1-y} M_y O_{b-a} F_a$  (MはMn、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Mo、Ag、W、B、Al、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Pから選ばれる1種以上の元素、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 < a \leq 1.0$ 、 $1.5 \leq b \leq 2.5$ )の組成で示されるニッケル含有リチウム複合酸化物である項1に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

(4)該正極活物質が、 $Li_x Ni_{1-y-z} Co_y L_z O_{b-a} F_a$  (Lは、Mn、Cr、Fe、Cu、Zn、Mo、Ag、W、B、Al、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Pから選ばれる1種以上の元素、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.3$ 、 $0 \leq a \leq 1.0$ 、 $1.5 \leq b \leq 2.5$ )の組成で示されるニッケル含有リチウム複合酸化物である項1に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

(5)項1~4において、該正極活物質の組成式中のMが、Mn、Co、Ni、B、Al、Ga、Sn、Zn、Fe、から選ばれる1種以上の元素であるリチウムイオン非水電解質二次電池。

【0007】(6)該正極活物質中のアルカリ土類元素の含有量が5ppm以上、0.04重量%以下、硫黄の含有量が5ppm以上、0.04重量%以下、活物質の含水率が2ppm以上、0.2重量%以下であることを特徴とする項1~5のいずれかに記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

(7)該正極活物質中のアルカリ土類元素の含有量が7ppm以上、0.02重量%以下、硫黄の含有量が7ppm以上、0.02重量%以下、活物質の含水率が3ppm以上、0.1重量%以下であることを特徴とする項6に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

(8)正極活物質中のアルカリ土類元素の含有量が10ppm以上、0.02重量%以下、硫黄の含有量が重量で10ppm以上、80ppm以下、活物質の含水率が5ppm以上、0.1重量%以下であることを特徴とする項6に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

【0008】(9)該アルカリ土類元素が、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)から選ばれる1種以上であることを特徴とする項1~8のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

(10)該アルカリ土類元素が、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)から選ばれる1種以上であることを特徴とする項1~8のいずれかに記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

(11)該アルカリ土類元素がカルシウム(Ca)であることを特徴とする項1~8のいずれかに記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

(12)該カルシウムの正極活物質中の含有量が5ppm以上、0.04重量%以下、硫黄の含有量が5ppm以

上、0.04%重量以下、活物質の含水率が2ppm以上、0.2重量%以下であることを特徴とする項1~8のいずれかに記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

(13) 該正極活物質が1次粒子が凝集してなる2次粒子の集合からなり、1次粒子の粒径が0.01 $\mu$ m以上1 $\mu$ m以下であるニッケル含有リチウム複合酸化物であることを特徴とする項1~12のいずれかに記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

【0009】(14) リチウムの挿入放出の可能な負極の材料が、錳酸化物を主体とし周期率表第1族、第2族、第13族、第14族、第15族、遷移金属、ハロゲン元素から選ばれる一種以上を含むことを特徴とする項の1~13のいずれかに記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

(15) 該負極材料が錳を主体として含む非晶質の複合酸化物であり、一般式 $\text{Sn}_x \text{M}^{1}_{1-x} \text{M}^{2}_y \text{O}_z$  ( $\text{M}^1$ はMn、Fe、Pb、Geから選ばれる1種以上を、 $\text{M}^2$ はAl、B、P、Si、周期率表第1族、第2族、第3族、ハロゲン元素から選ばれる2種以上の元素を示し、 $0 < x \leq 1$ 、 $0.1 \leq y \leq 3$ 、 $1 \leq z \leq 8$ )で示される非晶質のリチウム吸蔵可能な負極活物質前駆体にリチウムを挿入して得られる非晶質の複合酸化物であることを特徴とする項14に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

(16) リチウムの挿入放出の可能な負極の材料が、炭素質材料であることを特徴とする項1~13のいずれかに記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

(17) リチウムの挿入放出の可能な負極の材料が、少なくとも1種以上の炭素質材料と錳酸化物を主体とし周期率表第1族、第2族、第13族、第14族、第15族、遷移金属、ハロゲン元素から選ばれる一種以上を含む酸化物複合材料との混合物であることを特徴とする項1~16のいずれかに記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

【0010】以下、本発明について詳述する。本発明のリチウムイオン非水電解質二次電池は、リチウムの挿入放出可能な正極活物質、負極活物質およびリチウム塩を含む非水電解質からなる基本構成をもつ。正極活物質は、層状構造の $\text{LiNiO}_2$ を基本骨格としこれに性能改良のための他種元素Mが混合され固溶化したものが用いられる。その組成は、 $\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y} \text{M}_y \text{O}_{b-a} \text{X}_a$ で示される。ここで、Mは $\text{LiNiO}_2$ の骨格構造のなかでNiもしくはLiの一部を置換する1種以上の金属もしくは半金属元素であり、 $\text{LiNiO}_2$ 正極の充放電性能において放電平均電圧の増加やサイクル寿命の改善といった電池性能の改良に寄与する要素である。本発明において好ましい元素Mは周期率表の第13族、第14族の元素、遷移金属元素から選ばれる1種以上の元素であり、より好ましくはCr、Fe、Co、Cu、Zn、

Mo、Ag、W、B、Al、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Pから選ばれる1種以上の元素であり、特に好ましい元素はMn、Co、B、Al、Ga、Sn、Zn、Fe、から選ばれる1種以上の元素である。Xはハロゲン元素であり特に好ましくはフッ素である。これらの元素の組成中の量は、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.5$ 、 $1.5 \leq b \leq 2.5$ 、 $0 \leq a \leq 1.0$ 、の範囲である。

【0011】上記の正極活物質の好ましい組成の1つは、 $\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y} \text{M}_y \text{O}_b$  (MはMn、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Mo、Ag、W、B、Al、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Pから選ばれる1種以上の元素、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.5$ 、 $1.5 \leq b \leq 2.5$ )の組成で示される。また正極活物質の好ましい他の組成は、Xとしてフッ素が置換された組成であり、 $\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y} \text{M}_y \text{O}_{b-a} \text{F}_a$  (MはMn、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Mo、Ag、W、B、Al、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Pから選ばれる1種以上の元素であり、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.5$ 、 $1.5 \leq b \leq 2.5$ 、 $0 < a \leq 1.0$ )の組成で示される。

【0012】本発明の正極活物質の組成として特に好ましいものは、Mとして放電電位の向上に有効なコバルトを含有し、さらに構造補強元素として有効な元素のグループMを含有する構造であり、 $\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y-z} \text{Co}_y \text{M}_z \text{O}_{b-a} \text{F}_a$  (Mは、Mn、Cr、Fe、Cu、Zn、Mo、Ag、W、B、Al、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Pから選ばれる1種以上の元素、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.3$ 、 $0 \leq a \leq 1.0$ 、 $1.5 \leq b \leq 2.5$ )の組成で示されるニッケル含有リチウム複合酸化物である。

【0013】上記の金属添加型の $\text{LiNiO}_2$ 物質は、Ni原料であるNi化合物とLi原料であるLi化合物に加え、添加される各種金属をそれぞれ含む化合物(酸化物もしくは塩)を原料に用いて加熱処理によって合成されるが、多種の金属化合物を用いるために、最終活物質を高純度で生成することは通常困難であり、これらの金属化合物原料に由来するNa、K、Mg、Ca、Al、硫黄、Cu、Fe、Si等の異種元素が不純物として正極活物質に混入しやすい。これらの不純物は、充放電中に非水電解液中へ溶出するなどの影響で電池のサイクル寿命の劣化や高温保存性の悪化を引き起こす可能性がある。従って、これらの不純物を一定レベル以下に低減させることが性能の安定化を図る上で好ましい。

【0014】本発明者は、上記の不純物元素のうち、とくにアルカリ土類金属と硫黄については、混入するレベルを規定量以内に制限することにより、電池の保存特性を向上させることができることを発見した。すなわち、これらの元素が同時に不純物として含む活物質では、たとえば、電解液と接する活物質表面で局部的に酸度が低

下し、Niや金属元素Mが電解液中に溶出し正極もしくは負極の性能変化をまねくといった問題が生じる。この現象は、とくに水分が活物質もしくは電解液中に存在する状況では酸度低下を加速するため、大きな問題となる。具体的には、正極活物質中のアルカリ土類元素の含有量が0.1重量%以下、硫黄の含有量が0.1重量%以下、含水率が0.5重量%以下であることが保存特性とサイクル寿命の向上に有効である。性能向上により有効な含有量はアルカリ土類元素の含有量が5ppm以上0.04重量%以下、硫黄の含有量が5ppm以上0.04%重量以下で、含水率が2ppm以上0.2重量%以下である。また、アルカリ土類元素の含有量が7ppm以上0.02重量%以下、硫黄の含有量が7ppm以上0.02%重量以下、含水率が3ppm以上0.1重量%以下であることがさらに効果大きい。最も好ましいのはアルカリ土類元素の含有量は10ppm以上0.02重量%以下、硫黄の含有量は重量で10ppm以上80ppm以下、含水率が5ppm以上0.1重量%以下の条件である。

【0015】本発明で言うアルカリ土類元素のなかで電池性能の向上のために含有量の管理が重要なものは、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)であり、中でも重要なものはマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)であり、とくにカルシウム(Ca)が重要である。

【0016】また、硫黄は焼成用の原料に含まれる硫酸根(SO<sub>4</sub>)などから不純物として混入する場合が多く、その含量は5ppm以上0.1%以下であることが保存性改良に効果があり、好ましくは、0.04%以下、さらに好ましくは7ppm以上0.02%以下であることが効果が大きい。最も性能改良に効果があるのは硫黄含量が10ppm以上80ppm以下である。

【0017】本発明のリチウムニッケル複合酸化物の合成は、リチウム原料であるリチウム化合物とニッケル原料であるニッケル化合物そしてCo、Mn、B、Al、Sn、Si、Fe、Tiなどに代表される他元素Mを含む化合物を混合し、高温乾燥状態での原料粉末の焼成、あるいはソルゲル法などに代表される溶液状態による化学反応によって行われる。リチウム原料としては、LiOH、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>O、LiNO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、LiHCO<sub>3</sub>、Li(CH<sub>3</sub>COO)、アルキルリチウムなどが用いられ、Ni原料には、NiO、NiCO<sub>3</sub>、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ni粉末、NiCl<sub>2</sub>、NiSO<sub>4</sub>、Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>、Ni(OH)<sub>2</sub>、NiOOH、Niアルコキシドなどが有用である。また、他元素Mの原料としては、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、CoCO<sub>3</sub>、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CoCl<sub>2</sub>、MnCO<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B(OH)<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Al(OH)<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、SnO、SnCl<sub>2</sub>、Snアルコキシド、SiO<sub>2</sub>、SiO、アルコキシラン、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>、FeOOH、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、GeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CuO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlF<sub>3</sub>、LiF、LaF<sub>3</sub>、SnF<sub>2</sub>、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、AlPO<sub>4</sub>などを用いることができる。これらの原料の混合は、固体粉末のまま混合してもよいし、複数の原料を溶媒に溶かして混合溶液としこれを乾燥固化あるいはスラリー状として混合物としても良い。焼成によって合成する場合は、上記の原料の粉末あるいはスラリー状の混合物を、400℃から1000℃好ましくは600℃から900℃の温度で、酸素存在下あるいは酸素分圧が0.2気圧以上好ましくは酸素分圧が0.5気圧以上の雰囲気下で、4時間から48時間反応させて合成を実施する。焼成は必要に応じて同条件下あるいは条件を変えて複数回繰り返す。原料混合物はあらかじめペレット状に充填し成型したものを用いても良い。焼成の方法は、たとえば特開昭62-264560、特開平2-40861、同6-267538、同6-231767に記載の粉末混合法、特開平4-237953、同5-325966、同6-203834に記載の溶液混合法、特開昭63-211565に記載の共沈による合成法、特開平5-198301、同5-205741に記載の焼成物の急冷を行う方法、特開平5-283076、同6-310145に記載のペレット成型による焼成方法、特開平5-325969に記載のLiOH水和物を原料として熔融状態で焼成する方法、特開平6-60887に記載の酸素分圧制御下で合成する方法、特開平6-243871に記載のフッ素ドーパ法、特開平8-138670に記載の粒子の内部と表面の組成の異なる活物質を合成する方法などが有効である。

【0018】正極活物質の粒子は一次粒子が凝集してなる二次粒子の形状を持っていることがサイクル寿命と保存性を良くする点で好ましい。このときの好ましい粒径は、二次粒子の粒径が1~30μm、一次粒子の粒径が0.01以上1μm以下であり、さらに好ましくは二次粒子の粒径が3~20μm、一次粒子の粒径が0.05~0.5μmである。ここで二次粒子とは微小な一次粒子が凝集して作る粒子を意味し、通常レーザー散乱式粒度分布測定などで測定される粒子サイズに相当し、通常定義される粒子サイズに相当する。粒子の形状は、特に二次粒子が球状であることが好ましい。また二次粒子の表面が多孔性であることが好ましい。

【0019】正極活物質の比表面積は、上記の粒子形態に対応し、BET法による測定で0.1~10m<sup>2</sup>/gの範囲であることが好ましく、0.3~3m<sup>2</sup>/gの範囲であることがより好ましい。また、正極活物質のタッ

ブ密度は2.3~2.9の範囲が好ましく、2.5~2.8の範囲がさらに好ましい。

【0020】本発明で用いる正極活物質粒子は結晶性であっても、非晶質構造を粒子の内部あるいは表面に含むものであってもよいが、結晶性であることが好ましい。結晶性の正極活物質粒子を用いる場合は、X線回折により測定されたa軸の格子定数が2.81~2.91の範囲で、13.7~14.4の範囲であることが好ましい。また、(104)面の回折ピーク強度の(003)面のピーク強度に対する比が、0.1~0.9の範囲であり、0.3~0.8の範囲であることが好ましい。また結晶回折スペクトルにおいて炭酸リチウムやニッケル酸化物などの焼成原料あるいは副反応に由来する不純物のピークが認められないことが好ましい。

【0021】以下に、正極活物質の好ましい組成の例を示すが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。またこれらは電極合剤作成時の組成を示したものである。

$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$   
 $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$   
 $\text{Li}_{0.85}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_{1.9}$   
 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{B}_{0.04}\text{O}_2$   
 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$   
 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$   
 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$   
 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Ga}_{0.12}\text{O}_2$   
 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_{2.1}$   
 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.07}\text{B}_{0.03}\text{O}_2$   
 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.07}\text{B}_{0.03}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$   
 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_{2.2}$   
 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_2$   
 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{1.8}$   
 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{1.9}$   
 $\text{LiNi}_{0.90}\text{P}_{0.10}\text{O}_{2.2}$   
 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$   
 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{2.1}$   
 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{B}_{0.10}\text{O}_2$   
 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_2$   
 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{B}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$   
 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.15}\text{B}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$

【0022】本発明の二次電池には、Ni酸化物系正極との組み合わせで高容量化を図る目的から、負極材料として炭素材料もしくは非晶質構造を含む金属複合酸化物を用いることが好ましい。炭素材料としては好ましいものの例として、難黒鉛化炭素材料と黒鉛系炭素材料を挙げることができる。これらは特開昭62-122066号、特開平2-66856号、同3-245473号などに記載される面間隔、密度、結晶格子の大きさをもつ炭素材料、特開平5-290844号に記載の天然黒鉛と人造黒鉛の混合物、特開昭63-24555号、同6

3-13282号、同63-58763号、特開平6-212617号に記載の気相成長炭素材料、特開平5-182664号に記載の、難黒鉛化炭素を2400℃以上で加熱焼成して得られる材料、特開平5-307957号、同8-315820号などに記載のピッチの焼成で合成されるメソフェーズ炭素材料、などが含まれる。炭素材料の形状は、粒状体、球状、フレーク状（鱗片状）、繊維状、ウイスキー状など各種形態のものが用いられる。また、フェノール系樹脂、アクリロニトリル樹脂の焼成体やポリアセン系材料なども好ましく用いられる。

【0023】本発明の二次電池の用いる負極の金属酸化物の金属種は特に限定しないが、周期率表の第3族から15族までの元素の酸化物もしくは複合酸化物が通常用いられ、好ましくは第3族から第7族、13族から15族の元素の酸化物もしくは複合酸化物が用いられる。本発明の目的の電池性能を確保する上で、負極の金属酸化物として好ましいものは、錫を主体として含み非晶質構造を含む複合酸化物である。この錫を主体とし非晶質構造を含む複合酸化物の好ましい形態は、錫酸化物を主体とし周期率表第1族、第2族、第13族、第14族、第15族、遷移金属、ハロゲン元素から選ばれる一種以上を含む非晶質構造を含む複合酸化物からなることを特徴とする。とくに好ましい負極の複合酸化物は、一般式 $\text{S}_n\text{M}^1_{1-x}\text{M}^2_y\text{O}_z$  ( $\text{M}^1$ はMn、Fe、Pb、Geから選ばれる1種以上を、 $\text{M}^2$ はAl、B、P、Si、周期率表第1族、第2族、第3族、ハロゲン元素から選ばれる2種以上の元素を示し、 $0 < x \leq 1$ 、 $0.1 \leq y \leq 3$ 、 $1 \leq z \leq 8$ )で示される非晶質のリチウム吸蔵可能な負極活物質前駆体にリチウムを挿入して得られる非晶質の複合酸化物である。上式の負極活物質前駆体において $\text{S}_n$ と $\text{M}^1$ はリチウムイオンの電気化学的挿入放出に関わる機能元素であり、 $\text{M}^2$ は複合酸化物の非晶質化に有効なマトリクスを構成する元素である。

【0024】上記の負極活物質前駆体の複合酸化物は構造中に非晶質構造を含むかもしくは非晶質であることを特徴とする。本発明の複合酸化物が非晶質構造を含むとは、具体的にはCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折法で2 $\theta$ 値で20°から40°にかけて強度が弱くブロードな頂点を有する回折散乱帯を与える状態を意味し、このブロードな散乱帯中に結晶性の回折線を有してもよい。この結晶性の回折線は非晶質構造中にわずかに秩序性を持った構造部分が反映されたものである。さらに好ましくは、2 $\theta$ 値で40°以上70°以下に結晶性の回折線が見られる場合、この結晶性の回折線のうち最も強い強度が、2 $\theta$ 値で20°以上40°以下に見られる上記のブロードな散乱帯の頂点の回折線の強度の500倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは100倍以下、特に好ましくは5倍以下、最も好ましくは結晶性の回折線を有しないことである。

【0025】以下に、本発明の負極活物質前駆体に用いる金属複合酸化物の好ましい例を示す。

PbO

PbSiO<sub>3</sub>

SnSiO<sub>3</sub>

PbSi<sub>0.5</sub>B<sub>0.2</sub>P<sub>0.2</sub>O<sub>1.85</sub>

PbK<sub>0.1</sub>Si<sub>0.2</sub>P<sub>0.2</sub>O<sub>1.95</sub>

FeK<sub>0.1</sub>Si<sub>0.2</sub>P<sub>0.2</sub>O<sub>1.95</sub>

MnB<sub>0.5</sub>P<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>

GeSi<sub>0.5</sub>B<sub>0.2</sub>P<sub>0.2</sub>O<sub>1.85</sub>

SnSi<sub>0.2</sub>P<sub>0.2</sub>O<sub>3.1</sub>

SnSi<sub>0.5</sub>B<sub>0.2</sub>P<sub>0.2</sub>O<sub>1.85</sub>

SnSi<sub>0.2</sub>B<sub>0.2</sub>O<sub>2.9</sub>

SnSi<sub>0.2</sub>Al<sub>0.2</sub>O<sub>2.9</sub>

SnSi<sub>0.6</sub>Al<sub>0.1</sub>B<sub>0.2</sub>O<sub>1.65</sub>

SnSi<sub>0.3</sub>Al<sub>0.1</sub>P<sub>0.6</sub>O<sub>2.25</sub>

SnSi<sub>0.4</sub>B<sub>0.2</sub>P<sub>0.4</sub>O<sub>2.1</sub>

SnSi<sub>0.6</sub>Al<sub>0.1</sub>B<sub>0.5</sub>O<sub>2.1</sub>

SnB<sub>0.5</sub>P<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>

SnK<sub>0.2</sub>PO<sub>3.6</sub>

SnRb<sub>0.2</sub>P<sub>0.2</sub>O<sub>3.2</sub>

SnBa<sub>0.1</sub>P<sub>1.45</sub>O<sub>4.5</sub>

SnLa<sub>0.1</sub>P<sub>0.9</sub>O<sub>3.4</sub>

SnNa<sub>0.1</sub>B<sub>0.45</sub>O<sub>1.75</sub>

SnLi<sub>0.2</sub>B<sub>0.5</sub>P<sub>0.5</sub>O<sub>3.1</sub>

SnCs<sub>0.1</sub>B<sub>0.4</sub>P<sub>0.4</sub>O<sub>2.65</sub>

SnBa<sub>0.1</sub>B<sub>0.4</sub>P<sub>0.4</sub>O<sub>2.7</sub>

SnCa<sub>0.1</sub>Al<sub>0.15</sub>B<sub>0.45</sub>P<sub>0.55</sub>O<sub>3.9</sub>

SnY<sub>0.1</sub>B<sub>0.6</sub>P<sub>0.6</sub>O<sub>2.55</sub>

SnRb<sub>0.2</sub>B<sub>0.3</sub>P<sub>0.4</sub>O<sub>2.55</sub>

SnCs<sub>0.2</sub>B<sub>0.3</sub>P<sub>0.4</sub>O<sub>2.55</sub>

SnCs<sub>0.1</sub>B<sub>0.4</sub>P<sub>0.4</sub>O<sub>2.65</sub>

SnK<sub>0.1</sub>Cs<sub>0.1</sub>B<sub>0.4</sub>P<sub>0.4</sub>O<sub>2.7</sub>

SnBa<sub>0.1</sub>Cs<sub>0.1</sub>B<sub>0.4</sub>P<sub>0.4</sub>O<sub>2.75</sub>

SnMg<sub>0.1</sub>K<sub>0.1</sub>B<sub>0.4</sub>P<sub>0.4</sub>O<sub>2.75</sub>

SnCa<sub>0.1</sub>K<sub>0.1</sub>B<sub>0.4</sub>P<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>

SnBa<sub>0.1</sub>K<sub>0.1</sub>Al<sub>0.1</sub>B<sub>0.3</sub>P<sub>0.4</sub>O<sub>2.75</sub>

SnMg<sub>0.1</sub>Cs<sub>0.1</sub>Al<sub>0.1</sub>B<sub>0.3</sub>P<sub>0.4</sub>O<sub>2.75</sub>

SnCa<sub>0.1</sub>K<sub>0.1</sub>Al<sub>0.1</sub>B<sub>0.3</sub>P<sub>0.4</sub>O<sub>2.75</sub>

SnMg<sub>0.1</sub>Rb<sub>0.1</sub>Al<sub>0.1</sub>B<sub>0.3</sub>P<sub>0.4</sub>O<sub>2.75</sub>

SnCa<sub>0.1</sub>B<sub>0.2</sub>P<sub>0.2</sub>F<sub>0.2</sub>O<sub>2.6</sub>

SnMg<sub>0.1</sub>Cs<sub>0.1</sub>B<sub>0.4</sub>P<sub>0.4</sub>F<sub>0.2</sub>O<sub>3.3</sub>

Sn<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.1</sub>B<sub>0.9</sub>O<sub>2.45</sub>

Sn<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.1</sub>P<sub>0.9</sub>O<sub>3.35</sub>

Sn<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.1</sub>P<sub>0.9</sub>O<sub>3.35</sub>

Sn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.1</sub>P<sub>0.9</sub>O<sub>3.35</sub>

Sn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.1</sub>P<sub>0.9</sub>O<sub>3.35</sub>

Sn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.7</sub>Ba<sub>0.1</sub>P<sub>0.9</sub>O<sub>3.35</sub>

Sn<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>Mg<sub>0.1</sub>P<sub>0.9</sub>O<sub>3.35</sub>

Sn<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.1</sub>P<sub>0.9</sub>O<sub>3.35</sub>

Sn<sub>0.7</sub>Pb<sub>0.3</sub>Ca<sub>0.1</sub>P<sub>0.9</sub>O<sub>3.35</sub>

Sn<sub>0.2</sub>Ge<sub>0.8</sub>Ba<sub>0.1</sub>P<sub>0.9</sub>O<sub>3.35</sub>

Sn<sub>1.0</sub>Al<sub>0.1</sub>B<sub>0.5</sub>P<sub>0.5</sub>O<sub>3.15</sub>

Sn<sub>1.0</sub>Cs<sub>0.1</sub>Al<sub>0.4</sub>B<sub>0.5</sub>P<sub>0.5</sub>O<sub>3.65</sub>

Sn<sub>1.0</sub>Cs<sub>0.1</sub>B<sub>0.5</sub>P<sub>0.5</sub>O<sub>3.05</sub>

Sn<sub>1.0</sub>Cs<sub>0.1</sub>Ge<sub>0.05</sub>B<sub>0.5</sub>P<sub>0.5</sub>O<sub>3.15</sub>

Sn<sub>1.0</sub>Cs<sub>0.1</sub>Ge<sub>0.05</sub>Al<sub>0.3</sub>B<sub>0.5</sub>P<sub>0.5</sub>O<sub>3.60</sub>

【0026】本発明の二次電池の負極として、上記の前駆体から作られる負極活物質を、リチウム金属、リチウム合金、および上記に記載のLi挿入と放出の可能な炭素材料と共に混合して用いることができる。

【0027】正極と負極の電極合剤には、活物質のほか導電剤や結着剤やフィラーなどを添加することができる。導電剤は、構成された電池中において、化学的に安定な電子伝導性の材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀（特開昭63-148, 554）など）粉、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体（特開昭59-20, 971）などの導電性材料を1種またはこれらの混合物として含ませることができる。黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましい。その添加量は、特に限定されないが、1〜50重量%が好ましく、特に2〜30重量%が好ましい。カーボンや黒鉛では、2〜15重量%が特に好ましい。

【0028】結着剤には、通常、でんぷん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシドなどの多糖類、熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマーなどが1種またはこれらの混合物として用いられる。結着剤の添加量は、2〜30重量%が好ましい。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0〜30重量%が好ましい。

【0029】二次電池の製造に用いられる非水電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジ



オキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル（特開昭60-23, 973）、トリメトキシメタン（特開昭61-4, 170）、ジオキソラン誘導体（特開昭62-15, 771、同62-22, 372、同62-108, 474）、スルホラン（特開昭62-31, 959）、3-メチル-2-オキサゾリジノン（特開昭62-44, 961）、プロピレンカーボネート誘導体（特開昭62-290, 069、同62-290, 071）、テトラヒドロフラン誘導体（特開昭63-32, 872）、ジエチルエーテル（特開昭63-62, 166）、1, 3-プロパンサルトン（特開昭63-102, 173）などの非プロトン性有機溶媒の少なくとも1種以上を混合した溶媒とその溶媒に溶けるリチウム塩、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ （特開昭57-74, 974）、低級脂肪酸カルボン酸リチウム（特開昭60-41, 773）、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ （特開昭60-247265）、クロロボランリチウム（特開昭61-165, 957）、四フェニルホウ酸リチウム（特開昭61-214, 376）などの1種以上の塩から構成されている。なかでも、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンおよび／あるいはジエチルカーボネートの混合液に $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$  および／あるいは $\text{LiPF}_6$  を含む電解質が好ましいこれら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極活物質の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。溶媒の体積比率は、特に限定されないが、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネート対1, 2-ジメトキシエタンおよび／あるいはジエチルカーボネートの混合液の場合、0.4/0.6~0.6/0.4（1, 2-ジメトキシエタンとジエチルカーボネートを両用するときの混合比率は0.4/0.6~0.6/0.4）が好ましい。支持電解質の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2~3モルが好ましい。以上の電解液のなかで、二次電池の充放電のサイクル寿命を良化する効果の点で、本発明の電解液組成として特に好ましいものは、少なくともエチレンカーボネートを溶媒、少なくとも $\text{LiPF}_6$  をリチウム塩として含む組成であり、もう1つの好ましい組成は、少なくともエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを共に溶媒として、少なくとも $\text{LiPF}_6$  をリチウム塩として含む組成であり、別の好ましい組成は、少なくともエチレンカーボネートとジメチルカーボネートを共に溶媒として、少なくとも $\text{LiPF}_6$  をリチウム塩として含む組成である。また、電解液は含水量が低いことが好ましく、600ppm以下が好ましく、200ppm以下が特に好ましい。水分量は低いほど好ましいが、2ppm

以下にするためには費用がかかりすぎる不都合が生じる。

【0030】また、電解液の他に次の様な有機固体電解質も用いることができる。たとえばポリエチレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー（特開昭63-135447）、ポリプロピレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー（特開昭62-254, 302、同62-254, 303同63-193, 954）、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物（米国特許第4, 792, 504、同4, 830, 939、特開昭62-22, 375、同62-22, 376、同63-22, 375、同63-22, 776、特開平1-95, 117）、リン酸エステルポリマー（特開昭61-256, 573）が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある（特開昭62-278, 774）。また、無機と有機固体電解質を併用する方法（特開昭60-1, 768）も知られている。

【0031】二次電池に用いるセパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径は、一般に電池用として有用な範囲が用いられる。例えば、0.01~10 $\mu\text{m}$ が用いられる。セパレーターの厚みは、一般に電池用の範囲で用いられる。例えば、5~300 $\mu\text{m}$ が用いられる。電解質にポリマーなどの固体電解質が用いられる場合には、固体電解質の層がセパレーターを兼ねる場合がある。

【0032】放電や充放電特性を改良する目的で、以下で示す化合物を電解質に添加することが知られている。例えば、ビリジン（特開昭49-108, 525）、トリエチルフォスファイト（特開昭47-4, 376）、トリエタノールアミン（特開昭52-72, 425）、環状エーテル（特開昭57-152, 684）、エチレンジアミン（特開昭58-87, 777）、 $n$ -グライム（特開昭58-87, 778）、ヘキサリン酸トリアミド（特開昭58-87, 779）、ニトロベンゼン誘導体（特開昭58-214, 281）、硫黄（特開昭59-8, 280）、キノンイミン染料（特開昭59-68, 184）、 $N$ -置換オキサゾリジノンと $N$ ,  $N$ -置換イミダゾリジノン（特開昭59-154, 778）、エチレングリコールジアルキルエーテル（特開昭59-205, 167）、四級アンモニウム塩（特開昭60-30, 065）、ポリエチレングリコール（特開昭60-41, 773）、ピロール（特開昭60-79, 677）、2-メトキシエタノール（特開昭60-89, 075）、三塩化アルミニウム（特開昭61-88, 466）、導電性ポリマー電極活物質のモノマー（特開昭6

1-161, 673)、トリエチレンホスホンアミド(特開昭61-208, 758)、トリアルキルホスフィン(特開昭62-80, 976)、モルフォリン(特開昭62-80, 977)、カルボニル基を持つアール化合物(特開昭62-86, 673)、ヘキサメチルホスホリックトリアミドと4-アルキルモルフォリン(特開昭62-217, 575)、二環性の三級アミン(特開昭62-217, 578)、オイル(特開昭62-287, 580)、四級ホスホニウム塩(特開昭63-121, 268)、三級スルホニウム塩(特開昭63-121, 269)などが挙げられる。

【0033】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる(特開昭48-36, 632)。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる(特開昭59-134, 567)。

【0034】また、正極活物質の表面を改質することができる。例えば、金属酸化物の表面をエステル化剤(特開昭55-163, 779)やキレート化剤(特開昭55-163, 780)で処理したり、導電性高分子(特開昭58-163, 188、同59-14, 274)、ポリエチレンオキサイドなど(特開昭60-97, 561)の表面層の被覆によって改質する方法が挙げられる。また、同様に負極活物質の表面を改質することもできる。例えば、イオン導電性ポリマーやポリアセチレン層を被覆したり(特開昭58-111, 276)、Li塩により表面処理する(特開昭58-142, 771)ことが挙げられる。

【0035】電極活物質の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、Al-Cd合金などが用いられる。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、5~100 $\mu$ mのものが用いられる。

【0036】電池の形状はコイン、ボタン、シート、シリンダー、角などいずれにも適用できる。コインやボタンでは、正極活物質や負極活物質の合剤はペレットの形状にプレスされて用いられる。また、シート、シリンダー、角では、正極活物質や負極活物質の合剤は、集電体の上に塗布、乾燥、脱水、プレスされて用いられる。そ

の塗布厚みは、電池の大きさにより決められるが、乾燥後の圧縮された状態で10~500 $\mu$ mが特に好ましい。本発明の非水二次電池の用途は、特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、カラーノートパソコン、白黒ノートパソコン、ペン入力パソコンポケット(パームトップ)パソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディタミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニデスク、電気シェーバー、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、電動工具、電子手帳、電卓、メモリーカード、テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、アイロン、時計、ストロボ、カメラ、医療機器(ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など)などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また太陽電池と組み合わせることもできる。以下に電池作製の実施例をあげて本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0037】

【実施例】本発明の電池の負極には、炭素質材料をLi挿入材料として用いたほか、下記の金属酸化物系化合物をLi挿入材料として用いて、電池の作成を行った。

〔金属酸化物系負極材料の合成例、溶融法〕SnOを67.4g、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を17.4g、Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>を102.8gを混合し、自動乳鉢で十分に粉碎、混合した後、ジルコニア製するつばにセットしてアルゴンガス雰囲気下で1350℃で6時間焼成を行った。焼成後、100℃/分の速度で急冷し、黄色透明のガラス状の負極活物質前駆体SnB<sub>0.5</sub>P<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>を得た(化合物A-1)。活物質のX線回折を測定したところ、Cu- $\alpha$ 線の照射下で2 $\theta$ =20~35°の領域に弱いブロードな回折のバンドを示したが、結晶構造に帰属するシャープな回折線は検出されず、活物質構造がアモルファス(非晶質)であることが判明した。同様な溶融法によって、下記の組成の負極活物質前駆体を合成した。Sn<sub>1.0</sub>Cs<sub>0.1</sub>Ge<sub>0.05</sub>Al<sub>0.1</sub>B<sub>0.5</sub>P<sub>0.5</sub>O<sub>3.30</sub>(化合物A-2)

A-1、A-2のガラスをジェットミルを用いて平均粒径7 $\mu$ mに粉碎した。粒子のBET法による比表面積は0.7~1.2m<sup>2</sup>/gの範囲であった。

〔金属酸化物系負極材料の合成例、ゾルーゲル法〕Sn<sub>0.8</sub>Si<sub>0.5</sub>B<sub>0.3</sub>P<sub>0.2</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>3.70</sub>(化合物A-3)を下記のゾルーゲル法で合成した。ジエトキシ鉛212gをDMF100gに溶解し、これに燐トリエトキシドを34g、トリエトキシアルミニウムを51g、

トリエトキシ硼素を36g、テトラエトキシシランを134g、を添加し、さらに硫酸を添加混合して、第1液とした。トルエン1700ccにソルビタンモノオレート4.25gを溶解し第2液とした。この第2液に、第1液を滴下しながら10000回転で激しく攪拌し、同時にトリエチルアミン45gを5回に分けて反応液に添加した。反応液を40℃に保ちながら攪拌を2時間続け、その後40℃で24時間保持した後、溶媒のトルエンを減圧下で除去した。得られた固形分を250℃で48時間乾燥し、白色の粉末を得た。収率95%。本ゾルゲル法粒子は平均粒径が0.1μmの多孔性の球状粒子であり、BET比表面積は8m<sup>2</sup>/gであった。

【0038】〔正極活物質の調製の例〕基本組成が $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ である正極活物質を以下の各種の方法で合成した。Li原料として $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ （純度99.9%以上）、Ni原料として $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （純度99.9%以上）、Co原料として $\text{Co}(\text{OH})_2$ （純度99.9%以上）の粉末をモル比1:0.8:0.2の割合で乾燥空気下乳鉢中で十分に混合し、酸素雰囲気下で180℃で2時間熱処理した後、650℃で6時間焼成を行った。焼成物を、再混合し、さらに850℃で8時間焼成を行い、1℃/分の速度で室温まで徐冷を行い、上記基本組成の化合物C-1を合成した。得られた粒子は、球状に近い形をもち、1次粒子の平均粒径が0.1μmであり、2次粒子の平均粒径が7μmであった。またBET法による比表面積は1.7m<sup>2</sup>/gであった。X線回折によって得られた(104)面/(003)面のピーク比は0.6であり、a軸の格子定数は2.83、c軸格子定数は13.89であった。また、同じ基本組成の活物質を、Ni原料、Co原料としてそれぞれ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （純度99.9%以上）と高純度の酸化コバルト（純度99.95%以上）を用いて合成し、化合物C-2を得た。また、さらに、純度が99.5%~99.99%の範囲の水酸化リチウム、酸化ニッケル、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を種々原料に選択し、化合物C-3、C-4を合成した。これらの合成物を硝酸水溶液に全溶解し、Li、Co、Ni以外の金属の不純物含量をICP法によって定量した結果、いずれも、アルカリ土類元素についてはカルシウム(Ca)の含有量が0.03重量%、マグネシウム(Mg)の含有量が0.02重量%以下、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)の個々の含有量が0.02重量%以下であり、アルカリ土類元素の合計含量では0.1%以下であり、また、硫黄の含有量が0.1%以下の水準であることが確かめられた。また活物質粉末の含水率をカル・フィッシャー法で測定した結果、いずれも0.5重量%未満の水準であり、とくにC-1、C-2は0.1%未満の水準であることを確認した。

【0039】比較実験として、Ni原料として低純度

（純度99.5%以下）にランクされるバッチの酸化ニッケル(NiOなど)および硝酸ニッケル、Co原料として同じく低純度（純度99.5%以下）にランクされるバッチの酸化コバルトをそれぞれ用いて基本組成が $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ である正極活物質の数種（化合物C-5~8）を合成した。これらの比較の活物質は後述の表に分析値を示すように、アルカリ土類元素の含量もしくはイオウの含量のいずれかまたは両方が0.1重量%を超えるレベルであり、あるいは活物質粉末の含水量が0.5%を超えるレベルであった。

【0040】この他に、Li原料として $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、Ni原料として $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、Co原料として $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に加えて、Al原料として $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、Mn原料として硝酸マンガン、ホウ素原料として硼酸、フッ素原料として $\text{LiF}$ を用いて、下記の組成の活物質を合成した。これらの活物質中のアルカリ土類元素、イオウの不純物元素の純度は表1に示すように、上記のC-1、C-2と同様に本発明の範囲内であり、またカルシウム(Ca)の含有量が0.05重量%以下であることを確認した。

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{B}_{0.05}\text{O}_2$ （化合物C-9）

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ （化合物C-10）

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ （化合物C-11）

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$ （化合物C-12）

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$ （化合物C-13）

【0041】〔電極合剤シートの作製例〕正極合剤として、それぞれ正極活物質の化合物C-1~13を90重量%、アセチレンブラック6重量%、そして結着剤としてポリテトラフルオロエチレンの水分散物3重量%とポリアクリル酸ナトリウム1重量%からなる混合物に水を加えて混練し、得られたスラリーを厚さ30μmのアルミニウムフィルムの両面に塗布して、正極シートを作製した。塗布シートを乾燥、プレスした結果、乾膜の塗布量は230g/m<sup>2</sup>、塗布膜の厚みはおよそ90μmであった。

【0042】本実施例では、負極シートに3種の材料をLi挿入化合物としてそれぞれ塗布して用いた。はじめに天然の鱗片状グラファイトカーボン（FGと略記）95重量%に結着剤としてポリ弗化ビニリデン（PVD F）を5%を混合した合剤をN-メチルピロリドンに分散し、厚さ18μmの銅フィルムの両面に塗布して、負極シートを作製した。次に、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ（MCMBと略記）95重量%に結着剤としてポリ弗化ビニリデン（PVDF）3重量%とスチレン-ブタジエンゴム2重量%を混合した合剤をN-メチルピロリドンに分散し、厚さ18μmの銅フィルムの両面に塗布して、負極シートを作製した。

【0043】また、上記の炭素系材料の他に、下記の金属複合酸化物を塗布した負極シートを作製した。負極活

物質前駆体として上記の合成化合物A-1を86重量%、鱗片状黒鉛を3重量%、アセチレンブラック6重量%、結着剤としてスチレン-ブタジエンゴムの水分散物4重量%およびカルボキシメチルセルロース1重量%からなる混合物に水を加えてホモジナイザーで10000回転で10分以上混練し負極合剤スラリーを調製した。得られたスラリーを厚さ18 $\mu$ mの銅フィルムの両面に塗布して、負極シートを作製した。塗布シートを乾燥、プレスした結果、乾膜の塗布量はおよそ70g/m<sup>2</sup>、塗布膜の厚みはおよそ30 $\mu$ mであった。次に、負極シートの活物質層の表面に、鱗片状黒鉛と酸化アルミニウムの1:4(重量比)の混合物からなる保護層(平均厚さ5 $\mu$ m)を塗設した。同様な方法で、負極活物質前駆体として化合物A-1にかえて化合物A-2、A-3、を塗布した活物質前駆体層の表面に上記の保護層を塗設し、表面保護層付きの各種負極シートを作製した。

【0044】〔シリンダー型電池の作製例〕炭素質材料を両面塗布して作製した負極シートとは別に、上記の錫複合酸化物を塗布したシートには下記の方法で金属Liを担持させた。厚さ35 $\mu$ mの金属Li箔を幅5mm長さ37mmの断片に裁断し、露点-60℃の乾燥空気中で、上記の負極活物質前駆体A-1～3を塗布した負極シートの両面の表面保護層の上に、2mmの規則的間隔を置いて圧着ローラーを用いて付着させた。負極シートへのLi付着量は重量としておよそ110mgであった。このリチウムは、負極活物質前駆体中へ電池内でリチウムを電解挿入し、負極活物質前駆体を活物質に転換するために用いられる。正極シートの各種を35mmの幅に裁断し、負極シートの各種を37mmの幅に裁断して、シートの末端にそれぞれアルミニウム、ニッケルのリード板をスポット溶接した後、露点-40℃の乾燥空気中で150℃で2時間脱水乾燥した。図1の円筒型電池断面図に示したように、脱水乾燥済みの正極シート、セパレーターとして多孔性ポリエチレンフィルム、脱水乾燥済みの負極シート、そしてセパレーターの順でこれらを積層し、巻き込み機で渦巻き状に巻回した。この巻回体(2)をニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶(1)(負極端子を兼ねる)に収納した。この電池缶の中に電解質として1mol/L LiPF<sub>6</sub>

(エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネートの2:2:6(体積比)混合液)を注入した。正極端子を有する電池蓋(6)をガスケット(5)を介してかしめて直径14mm高さ50mmの円筒型電池を作製した。なお、正極端子(6)は正極シートと、電池缶(1)は負極シートとあらかじめリード端子により接続した。なお、(61)は圧力感応弁体、(62)は電流遮断スイッチ、(63)はPTC素子である。この方法に従い、正極活物質としてC-1～13、負極活物質としてA-1～A-3をそれぞれ選択して組み合わせ、正極と負極の構成の異なる電池を作製した。

【0045】上記のように作製した電池のなかで、負極に錫複合酸化物を用いたものは、負極活物質前駆体に保護層上のリチウムが電気化学的に挿入されるプロセスが完成されていない電池前駆体である。そこで、負極活物質前駆体にリチウムを挿入させて負極活物質に変換し、電池前駆体を充放電サイクル可能な二次電池とするための操作を、以下のように実施した。電池前駆体を、室温で12時間放置後、0.1Aの一定電流のもとで1時間予備充電を行い、次いで50℃のもとで10日間エージングを実施した。このエージングの工程で、負極上に担持したLiは溶解し、負極活物質前駆体の中に挿入されたことを確認した。負極に炭素質材料を用いた電池と錫複合酸化物を用いた電池の全てについて、電池を活性化のために、2mA/cm<sup>2</sup>で室温下で4.2Vまで充電を行った。さらに、充電状態で電池を55℃に保持し、3日間エージングを実施した。以上の電池を、充電終止電圧4.2V(開回路電圧(OCV))、放電終止電圧2.8V(回路電圧)、2mA/cm<sup>2</sup>(0.2C相当)の電流密度の条件で繰り返し充放電させた。また電池を、10mA/cm<sup>2</sup>(1.0C)の電流で充放電サイクルさせたときの、100サイクル終了後の0.2C放電の放電容量の初期容量に対する維持率を測定し、電池のサイクル寿命を評価した。

【0046】上記の電池について、放電容量とサイクル寿命の評価の結果を表1に整理した。

【0047】

(表1)

電池 番号	正極 活物質	アルカリ 土類 元素含量 (重量%)	イオウ 含量 (重量%)	負極 材料 含水率 (重量%)	電池の 放電容量	サイクル 寿命 100サイクル 容量維持率(%)
1	C-1	<0.01	<0.01	0.03 FG	1.22	94
2	C-2	0.02	0.01	0.06 FG	1.22	93
3	C-3	0.05	0.03	0.17 FG	1.21	93
4	C-4	0.08	0.08	0.40 FG	1.21	93
5	C-1	<0.01	<0.01	0.03 MCMB	1.22	94

6	C-2	0.02	0.01	0.06	MCMB	1.21	94
7	C-3	0.05	0.03	0.17	MCMB	1.21	93
8	C-4	0.08	0.08	0.40	MCMB	1.21	92
9	C-5	0.12	0.03	0.03	FG	1.13	89
(比較)							
10	C-6	0.08	0.15	0.03	FG	1.13	88
(比較)							
11	C-7	0.02	0.02	1.1	FG	1.11	87
(比較)							
12	C-8	0.11	0.13	1.1	FG	1.10	86
(比較)							
13	C-6	0.08	0.15	0.03	MCMB	1.12	89
(比較)							
14	C-8	0.11	0.13	1.1	MCMB	1.11	87
(比較)							
15	C-9	<0.01	<0.01	0.03	MCMB	1.13	95
16	C-10	<0.01	<0.01	0.05	MCMB	1.13	95
17	C-11	0.03	<0.01	0.03	MCMB	1.14	93
18	C-12	0.06	0.03	0.07	MCMB	1.13	95
19	C-13	0.06	0.05	0.07	MCMB	1.12	94
20	C-1	<0.01	<0.01	0.03	A-3	1.30	95
21	C-2	0.02	0.01	0.06	A-3	1.29	95
22	C-3	0.05	0.03	0.17	A-3	1.26	94
23	C-4	0.08	0.08	0.40	A-3	1.25	93
24	C-5	0.12	0.03	0.03	A-3	1.19	89
(比較)							
25	C-6	0.08	0.15	0.03	A-3	1.19	89
(比較)							
26	C-7	0.02	0.02	1.10	A-3	1.16	88
(比較)							
27	C-8	0.11	0.13	1.10	A-3	1.15	87
(比較)							
28	C-1	<0.01	<0.01	0.03	A-1	1.29	92
29	C-1	<0.01	<0.01	0.03	A-2	1.30	93
30	C-5	0.12	0.03	0.03	A-1	1.18	87
(比較)							
31	C-5	0.12	0.03	0.03	A-2	1.19	88
(比較)							
32	C-9	<0.01	<0.01	0.03	A-3	1.29	96
33	C-10	<0.01	<0.01	0.05	A-3	1.29	96
34	C-11	0.03	<0.01	0.03	A-3	1.31	93
35	C-12	0.06	0.03	0.07	A-3	1.28	96
36	C-13	0.06	0.05	0.07	A-3	1.28	95

【0048】表1の比較から、本発明に記載する不純物含量の範囲にある正極を用いる電池が、電池の充放電特性、とくにサイクル寿命、の点で優れていることがわかる。

【0049】

【発明の効果】本発明のように化合物中のアルカリ土類元素の含有量が0.1重量%以下、硫黄の含有量が0.

1重量%以下、活物質の含水率が0.5重量%以下であるニッケルリチウム複合酸化物を正極活物質とするリチウムイオン非水電解質二次電池を用いることにより、充放電特性とサイクル性能に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に使用したシリンダー電池の断面図を示

したものである。

【符号の説明】

- 1 負極を兼ねる電池缶
- 2 巻回電極群
- 3 上部絶縁板
- 4 正極リード

- 5 ガasket
- 6 正極端子を兼ねる電池蓋
- 61 圧力感応弁体
- 62 電流遮断素子（スイッチ）
- 63 PTC素子

【図1】

